

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 05-311194

(43) Date of publication of application : 22.11.1993

(51) Int.Cl.

C11D 3/37

C08F 16/28

C08F220/06

(21) Application number : 04-114839

(71) Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22) Date of filing : 07.05.1992

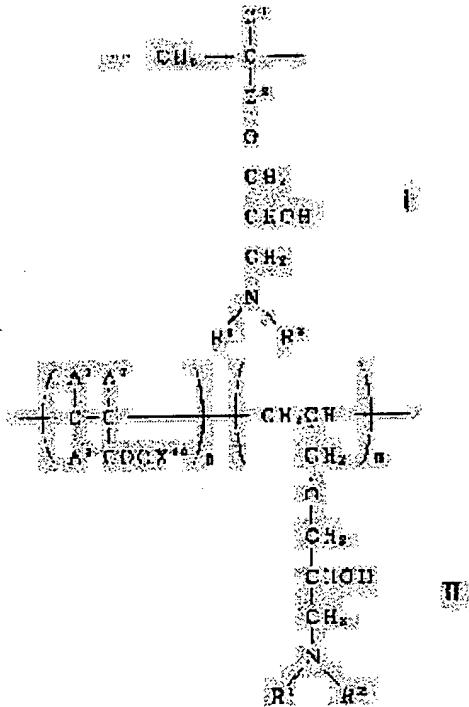
(72) Inventor : SHIOJI NAOTAKE

(54) BUILDER FOR DETERGENT AND DETERGENT COMPOSITION COMPRISING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a builder for a detergent, composed of a water-soluble polymer containing a specific structural unit, excellent in chelating and dispersing ability, detergency and safety and useful as a household detergent, etc.

CONSTITUTION: The builder for a detergent is composed of a water-soluble polymer containing a structural unit of formula I (R₁ and R₂ are H or a substituent group containing carbon; at least one of R₁ and R₂ is CH₂COOX₁, CH₂CH₂ COOX₂, etc.; Z₁ is H or CH₃; Z₂ is CO or CH₂; X₁ and X₂ are H, monovalent metal, bivalent metal, etc.), e.g. a copolymer of formula II [A₁ and A₂ are H, methyl, etc.; A₃ is H, methyl, etc.; X₁₀ is X₁; (n/m) is (20/80) to (98/2)]. Furthermore, the builder for the detergent and a surfactant for the detergent are contained to afford the detergent composition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

* NOTICES *

The Japanese Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the detergent constituent which makes a constituent the builder for detergents and it which are used for the detergents for business, such as the household detergents the object for dwellings, the object for kitchens, for clothing, etc., an alkaline-cleaning agent, and a degreasing (electrolysis) cleaning agent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the condensed phosphate has been used abundantly as an inorganic system builder of a household detergent or the detergent for business. However, a condensed phosphate is solved into wash waste underwater one, flows into a lake, river, etc., promotes luxuriant growth of an alga, it imitates aging and also eutrophication of a lake and river, comes, and has a serious fault, such as big affecting occurrence of red tide. And these condensed phosphates were what cannot say it as the builder which was [that it is easy to be understood an added water part in an elevated temperature or high alkali] excellent.

[0003] Then, the zeolite is put in practical use as an alternative of a condensed phosphate in recent years.

[0004] Moreover, as an organic system builder, they are aminocarboxylate, such as ethylenediamine tetra acetate (EDTA), a nitrilotriacetic acid salt (NTA), and diethylenetriamine pentaacetate (DTPA), and a citrate. Polycarboxylic-acid salts, such as organic acid chloride, such as a gluconate, a polyacrylate, polymer laine acid chloride, a maleic-acid copolymer salt, and a boletic acid copolymer salt, are put in practical use.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the above-mentioned zeolite is a lake in that various piping causes lock out when being emitted as waste water, since water solubility is usually low treated by the slurry regime ****. It deposited on river etc. and there was a trouble of many, such as sludge-izing.

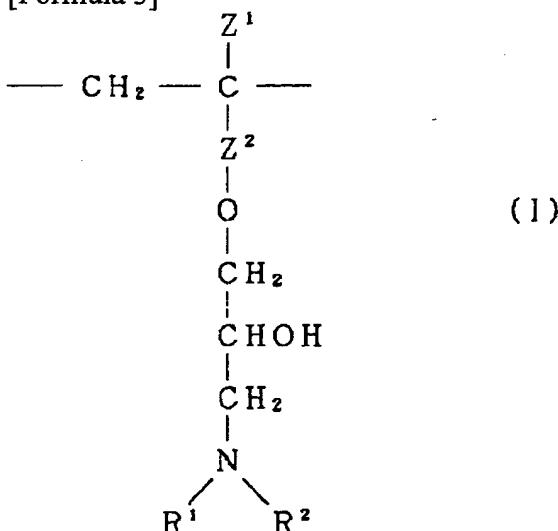
[0006] On the other hand, the above-mentioned aminocarboxylate, and organic acid chloride and a polycarboxylic-acid salt were what neither can say as sufficient thing as an organic builder. That is, especially as a performance which should be provided as a builder for detergents, although chelate ability and dispersion power are important, the above-mentioned aminocarboxylate and organic acid chloride have the trouble that dispersion power is remarkable and of being low, and although the above-mentioned polycarboxylic-acid salt has obtained comparatively good evaluation, it has the trouble where the chelate force is a little inadequate.

[0007] the purpose of this invention is to offer the detergent constituent with which chelate ability and dispersion power are markedly alike with a constituent, and are excellent in view of the above-mentioned trouble with a constituent, and safety contains the cheap high and builder for detergents, and this builder

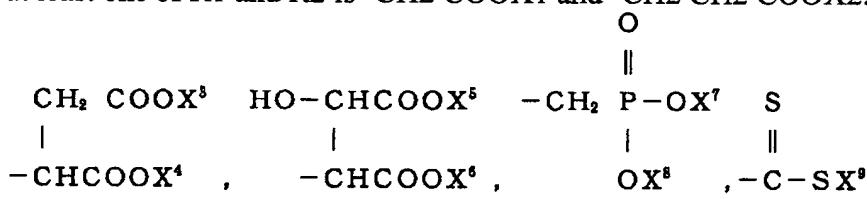
[0008]

[Means for Solving the Problem] The builders for detergents of this invention are the following formulas [0009].

[Formula 3]



[0010] (For the inside of a formula, R1, and R2, it is a substituent containing hydrogen or carbon, and at least one of R1 and R2 is -CH₂ COOX₁ and -CH₂ CH₂ COOX₂.)



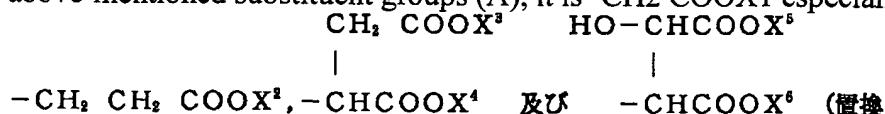
及び-C-NH₂ からなる群(置換基群(A))より選ばれ、Z¹ はH又はCH₃

を表し、Z² は-C-又は-CH₂-を表し、X¹ ~ X⁹ はそれぞれ独立に又は

together -- hydrogen, 1 ******, a divalent metal, and an inorganic or organic ammonium -- expressing -- it is characterized by consisting of a water-soluble polymer containing the structural unit (I) expressed

[0011] Moreover, it is characterized by the detergent constituent of this invention containing the builder for detergents and the surfactant for detergents which consist of the above-mentioned water-soluble polymer.

[0012] R1 in a structural unit (I) And R2 Although it is required to choose at least one from the above-mentioned substituent groups (A), it is -CH₂ COOX₁ especially.



Since the chelate force over the variety polyvalent metal ion of the water-soluble polymer from which choosing from ****s (B) was acquired improves, it is desirable.

[0013] Moreover, in order to be able to introduce a substituent group (B) easily into a water-soluble

polymer, therefore to obtain a cheap water-soluble polymer, it is desirable. And R1 And R2 Since the chelate force of a water-soluble polymer in which choosing both from substituent groups (B) was acquired improves further, it is much more desirable.

[0014]



構造単位 (I) 中の Z^1 は H 又は CH_3 であり、 Z^2 は $-\text{C}-$ 又は $-\text{CH}_2-$

It comes out. It is Z^2 when using it by severe conditions, such as an elevated temperature and high alkalinity. The water-soluble polymer which is $-\text{CH}_2-$ is desirable.

[0015]



また、 Z^1 が H で Z^2 が $-\text{CH}_2-$ の場合及び Z^1 が CH_3 で Z^2 が $-\text{C}-$ の

It is desirable in order that a case may obtain a water-soluble polymer cheaply that the raw material monomer is [therefore] easy to come to hand industrially. Furthermore, since the above-mentioned raw material monomer has polymerization nature better than other monomers, in order to obtain a water-soluble polymer efficiently, it is desirable.

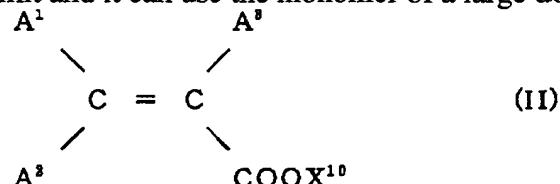
[0016] a water-soluble polymerization -- although especially a limit does not have the proportion of a structural unit (I) in the living body -- Z^2 When it is $-\text{CH}_2-$, 2-80 mol % is desirable, and especially 5-60 mol % is desirable. Moreover, Z^2

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \| \\ \text{C} \end{array}$
が $-\text{C}-$ の場合 4 ~ 100 モル% が 好ましく、 8 ~ 100 モル% が 特に 好ましい

. As for the water-soluble polymer which separated from this proportion domain, a builder performance tends to fall.

[0017] Although there is especially no limit about the molecular weight of a water-soluble polymer, 500-especially 1 million are desirable as weight average molecular weight.

[0018] Structural unit (I) When the included water-soluble polymer is a copolymer, as the comonomer component, there is especially no limit and it can use the monomer of a large domain.



[0019] For example, a general formula

(However, A1 and A2 express hydrogen, a methyl group, or $-\text{COOX}^{11}$ independently among a formula, respectively.) And A1 And A2 It is not simultaneously set to $-\text{COOX}^{11}$ and is A3. Hydrogen, a methyl group, or $-\text{CH}_2\text{COOX}^{12}$ is expressed, and it is A3. It is A1 when it is $-\text{CH}_2\text{COOX}^{12}$. And A2 Hydrogen or a methyl group is expressed independently, respectively. X10, X11, and X12 -- respectively -- independent -- or -- together -- hydrogen, 1 ******, a divalent metal, an ammonium, or an organic amine machine -- expressing -- unsaturated-carboxylic-acid system monomer (II) [expressed -- as such a unsaturated-carboxylic-acid system monomer (II) Acrylic acid, Methacrylic acid, Crotonic acids or these 1 *****s, and divalent metal, Ammonia, the partial saturation object and full saturation object by the organic amine, (Anhydrous) Maleic acid, Itaconic acid, Boletic acid, Citraconic acids or these 1 *****s, Divalent metal, A partial saturation object, a

full saturation object, etc. by ammonia and the organic amine can be mentioned. As 1 ******, it is sodium. A potassium etc. is mentioned and it is calcium as a divalent metal. Magnesium etc. is mentioned. Moreover, as an organic amine, it is monomethylamine. Dimethylamine, Trimethylamine, Monoethyl amine, Diethylamine, Alkylamines, such as a triethylamine, and monoethanolamine, Diethanolamine, Triethanolamine, Monoisopropanolamine, Alkanolamines, such as a dimethylethanolamine, a pyridine, etc. can be mentioned.]; (meta) acrylamide with the most desirable sodium that is easy to come to hand cheaply and industrially especially,

BUILDER FOR DETERGENT AND DETERGENT COMPOSITION COMPRISING THE SAME

Patent Number: JP5311194

Publication date: 1993-11-22

Inventor(s): SHIOJI NAOTAKE

Applicant(s):: NIPPON SHOKUBAI CO LTD

Requested Patent: JP5311194

Application Number: JP19920114839 19920507

Priority Number(s):

IPC Classification: C11D3/37 ; C08F16/28 ; C08F220/06

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain a builder for a detergent, composed of a water-soluble polymer containing a specific structural unit, excellent in chelating and dispersing ability, detergency and safety and useful as a household detergent, etc.

CONSTITUTION:The builder for a detergent is composed of a water-soluble polymer containing a structural unit of formula I (R<1> and R<2> are H or a substituent group containing carbon; at least one of R<1> and R<2> is CH₂COOX<1>, CH₂CH₂ COOX<2>, etc.; Z<1> is H or CH₃; Z<2> is CO or CH₂; X<1> and X<2> are H, monovalent metal, bivalent metal, etc.), e.g. a copolymer of formula II [A<1> and A<2> are H, methyl, etc.; A<3> is H, methyl, etc.; X<10> is X<1>; (n/m) is (20/80) to (98/2)]. Furthermore, the builder for the detergent and a surfactant for the detergent are contained to afford the detergent composition.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-311194

(43) 公開日 平成5年(1993)11月22日

(51) Int.Cl.⁵

C 11 D 3/37

C 08 F 16/28

220/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

MK Z

6904-4 J

ML Q

7242-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平4-114839

(22) 出願日

平成4年(1992)5月7日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 塩路 尚武

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992の1

株式会社日本触媒姫路研究所内

(74) 代理人 弁理士 原 謙三

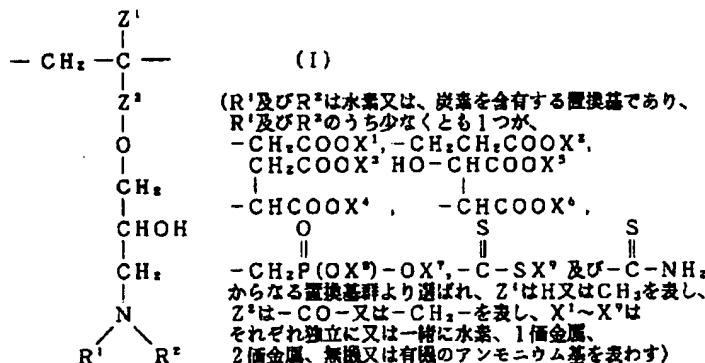
(54) 【発明の名称】 洗剤用ビルダー及びそれを含有する洗剤組成物

(57) 【要約】

【構成】 以下の式

* 【化4】

*



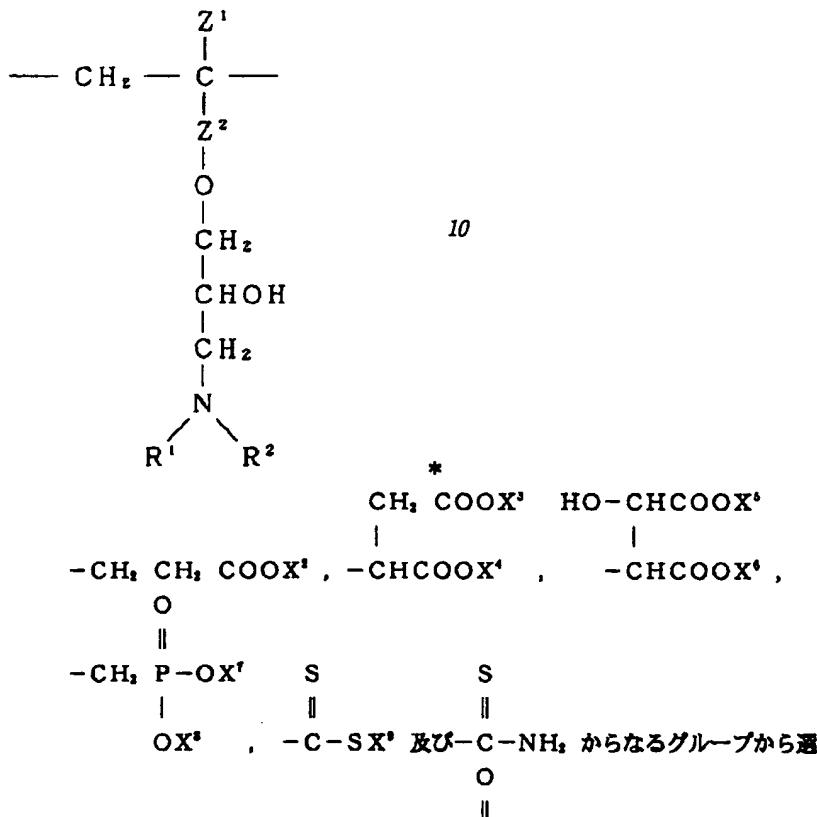
で表される構造単位(I)を含む水溶性重合体からなる洗剤用ビルダー。及び該洗剤用ビルダーと洗剤用界面活性剤とを含有する洗剤組成物。

【効果】 キレート能及び分散能が格段に優れることから、充分な洗浄性を有する。それゆえ、安全性が高く且つ安価な洗剤用ビルダー及び洗剤組成物となる。

1

2

【特許請求の範囲】
 【請求項1】以下の式
 【化1】



れ、Z¹ は H 又は CH_3 を表し、Z² は $-\text{C}-$ 又は $-\text{CH}_2-$ を表し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^8$

はそれぞれ独立に又は一緒に水素、1価金属、2価金屬（【請求項2】上記水溶性重合体の式における R¹ 及び R² 屬、無機又は有機のアンモニウム基を表す）で表される 30 のうち少なくとも 1つが、 $-\text{CH}_2\text{ COOX}^1$ 、 $-\text{CH}_2\text{ CH}_2\text{ COOX}^2$ 、構造単位を含む水溶性重合体からなることを特徴とする
洗剤用ビルダー。

※

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ COOX}^1 \quad \text{HO-CHCOOX}^5 \\ | \qquad | \\ -\text{CHCOOX}^4 \quad \text{及び} \quad -\text{CHCOOX}^6 \quad (\text{X}^1 \sim \text{X}^8 \text{ は前記意味を表す}) \end{array}$

からなるグループから選ばれることを特徴とする請求項 \star^2 がそれぞれ独立に又は一緒に、 $-\text{CH}_2\text{ COOX}^1$ 、 $-\text{CH}_2\text{ CH}_2\text{ COOX}^2$ 、
1に記載の洗剤用ビルダー。

【請求項3】上記水溶性重合体の式における R¹ 及び R \star

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ COOX}^1 \quad \text{HO-CHCOOX}^5 \\ | \qquad | \\ -\text{CHCOOX}^4 \quad \text{及び} \quad -\text{CHCOOX}^6 \quad (\text{X}^1 \sim \text{X}^8 \text{ は前記意味を表す}) \end{array}$

からなるグループから選ばれることを特徴とする請求項 \star あり、Z² が $-\text{CH}_2-$ であることを特徴とする請求項
2に記載の洗剤用ビルダー。

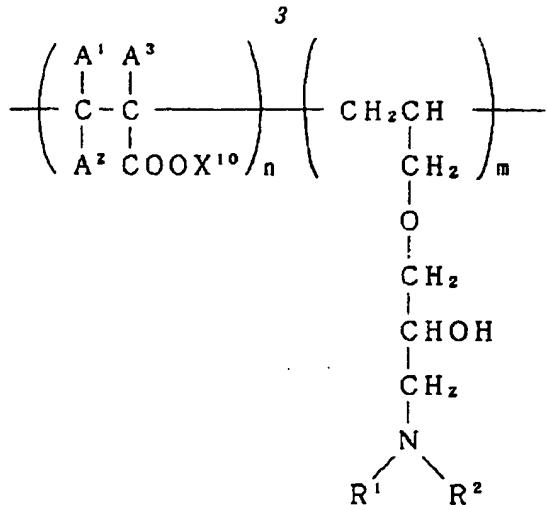
【請求項4】上記水溶性重合体の式における Z¹ が H で \star 【請求項5】

○

||

上記水溶性重合体の式における Z¹ が CH_3 であり、Z² が $-\text{C}-$ であること
を特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の洗剤 【化2】
用ビルダー。

【請求項6】上記水溶性重合体が、以下の式



(式中、A¹ 及びA² はそれぞれ独立に水素、メチル基又は-COOX¹¹を表し、且つA¹ 及びA² は同時に-COOX¹¹となることはなく、A³ は水素、メチル基又は-CH₂ COOX¹²を表し且つA³ が-CH₂ COO X¹²の場合にはA¹ 及びA² はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表し、X¹⁰、X¹¹ 及びX¹² はそれぞれ独立に又は一緒に水素、1価金属、2価金属、無機又は有機のアンモニウム基を表すとともに、R¹、R² は前記の意味を表し、n/mは20/80~98/2である)で表される共重合体であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の洗剤用ビルダー。

【請求項7】洗剤用界面活性剤及び、請求項1~6のいずれか1項に記載の洗剤ビルダーを含むことを特徴とする洗剤組成物。

【請求項8】洗剤用界面活性剤、アルカリ性物質及び、請求項4又は6に記載の洗剤ビルダーを含むことを特徴とする洗剤組成物。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、住居用、台所用及び衣類用などの家庭用洗剤、アルカリ洗剤、(電解)脱脂洗净剤などの業務用洗剤に使用される洗剤用ビルダー並びにそれを構成成分とする洗剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、家庭用洗剤や業務用洗剤の無機系ビルダーとして、縮合リン酸塩が多用されてきた。しかし、縮合リン酸塩は洗濯廃水中にとけて湖、河川等に流入して藻の繁茂を促進し、湖、河川の老化さらには富栄養化をまねき赤潮の発生に大きな影響を及ぼす等の重大な欠点を有する。しかもこれらの縮合リン酸塩は高温や高アルカリにおいて加水分解されやすく優れたビルダーとはいえないものであった。

【0003】そこで近年、縮合リン酸塩の代替としてゼオライトが実用化されている。

【0004】また有機系ビルダーとしては、エチレンジアミン4酢酸塩(EDTA)、ニトリロ3酢酸塩(NTA)、ジエチレントリアミン5酢酸塩(DTPA)などのアミノカルボン酸塩、クエン酸塩、グルコン酸塩などの有機酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリマレイン酸塩、マレイン酸共重合体塩、フマール酸共重合体塩などのポリカルボン酸塩が実用化されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記ゼオライトは水溶性が低く通常スラリー状態で扱われるため、廃水として放出されるときに各種配管が閉塞を起こしたり湖、河川等に堆積してヘドロ化するなど多くの問題点があった。

【0006】一方、上記アミノカルボン酸塩や有機酸塩、ポリカルボン酸塩は、有機ビルダーとしてはいずれも充分なものとは言えないものであった。即ち、洗剤用ビルダーとして具備すべき性能としては、キレート能と分散能が特に重要であるが、上記アミノカルボン酸塩及び有機酸塩は分散能が著しく低いものであるという問題点を有しており、また上記ポリカルボン酸塩は、比較的良好な評価を得てはいるが、キレート力がやや不充分なものであるという問題点を有している。

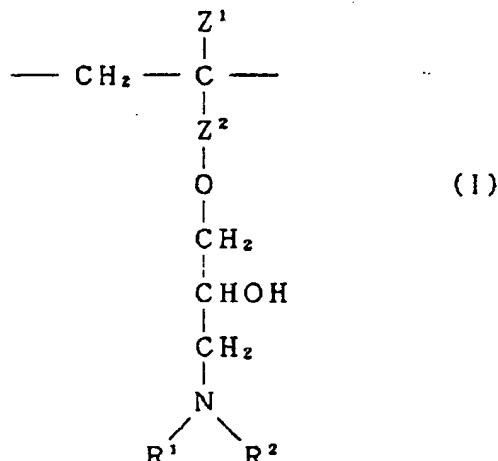
【0007】本発明の目的は、上記問題点に鑑み、キレート能及び分散能が格段に優れ安全性が高く且つ安価な洗剤用ビルダー並びに該ビルダーを含有する洗剤組成物を提供することにある。

【0008】

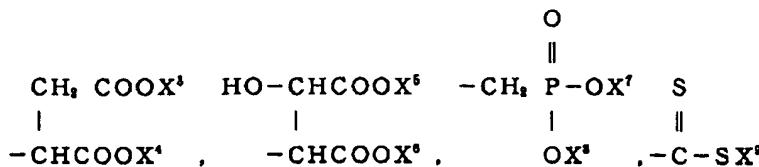
【課題を解決するための手段】本発明の洗剤用ビルダーは、以下の式

【0009】

【化3】



【0010】(式中、R¹ 及びR² は水素又は、炭素を含有する置換基であり、R¹ 及びR² のうち少なくとも1つが、-CH₂ COOX¹、-CH₂ CH₂ COOX²、



S
 ||
 及び-C-NH₂ からなる群(置換基群(A))より選ばれ、Z¹ はH又はCH₃
 O
 ||

を表し、Z² は-C-又は-CH₂-を表し、X¹ ~ X⁹ はそれぞれ独立に又は

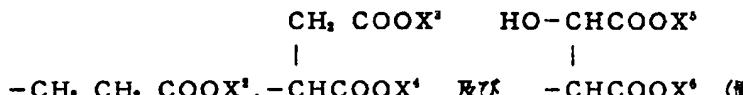
一緒に水素、1価金属、2価金属、無機又は有機のアン

*含有することを特徴としている。

モニウム基を表す)で表される構造単位(I)を含む水溶性重合体からなることを特徴としている。

【0012】構造単位(I)中のR¹ 及びR² の少なくとも1つが上記置換基群(A)の中から選ばれることが必要であるが、中でも-CH₂ COOX¹,

【0011】また、本発明の洗剤組成物は、上記水溶性重合体からなる洗剤用ビルダー及び洗剤用界面活性剤を*



【0013】また、置換基群(B)は水溶性重合体中へ容易に導入でき、從って安価な水溶性重合体を得るため※

【0014】

構造単位(I)中のZ¹ はH又はCH₃ であり、Z² は-C-又は-CH₂-

である。高温、高アルカリ性など過酷な条件で使用する

★い。

場合、Z² が-CH₂-である水溶性重合体が好まし★30 【0015】

また、Z¹ がHでZ² が-CH₂-の場合及びZ¹ がCH₃ でZ² が-C-の

場合が、その原料単量体が工業的に入手し易く從って安価に水溶性重合体を得るために好ましい。更に、上記原料単量体は他の単量体より重合性が良好であるので効率よく水溶性重合体を得るためにも好ましい。

★ 【0016】水溶性重合体中の構造単位(I)の比率は特に制限はないが、Z² が-CH₂-の場合2~80モル%が好ましく、5~60モル%が特に好ましい。又、Z²

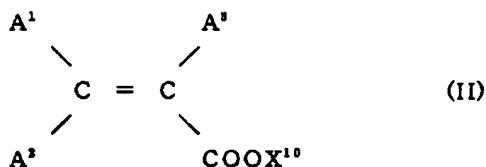
が-C-の場合4~100モル%が好ましく、8~100モル%が特に好ましい

。この比率範囲を外れた水溶性重合体はビルダー性能が低下する傾向がある。

【0018】構造単位(I)を含む水溶性重合体が共重合体である場合、そのコモノマー成分としては特に制限なく、広い範囲のモノマーを使用することができる。

【0017】水溶性重合体の分子量については特に制限はないが、重量平均分子量として500~10000000が特に好ましい。

【0019】例えば、一般式



(但し、式中、A¹ 及びA² はそれぞれ独立に水素、メチル基又は-COOX¹¹を表わし、且つA¹ 及びA² は同時に-COOX¹¹となることはなく、A³ は水素、メチル基又は-CH₂COOX¹²を表わし且つA³ が-CH₂COOX¹²の場合にはA¹ 及びA² はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、X¹⁰、X¹¹ およびX¹² はそれぞれ独立に又は一緒に水素、1価金属、2価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わす)で表される不飽和カルボン酸系単量体(II)【このような不飽和カルボン酸系単量体(II)としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸あるいはこれらの1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミンによる部分中和物や完全中和物、(無水)マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸あるいはこれらの1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミンによる部分中和物や完全中和物などを挙げることができる。1価金属としてはナトリウム、カリウム等が挙げられ、2価金属としては、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。また、有機アミンとしてはモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のアルカノールアミン類、ビリジン等を挙げができる。なかでも安価かつ工業的に入手しやすいナトリウムが最も好ましい】;(メタ)アクリルアミド、t-ブチル(メタ)アクリルアミドなどのアミド系単量体;(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、2-メチルスチレン、酢酸ビニルなどの疎水性単量体;ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシスルホプロピル(メタ)アクリレート、スルホエチルマレイミドあるいはこれらの1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミンによる部分中和物や完全中和物などの不飽和スルホン酸系単量体;3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソブレノール)、3-メチル-2-ブテン-1-オール(ブレノール)、2-メチル-3-ブテン-2-オール(イソブレンアルコール)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレンリコールモノイソブレノールエーテル、ポリプロピレンリコー

ルモノイソブレノールエーテル、ポリエチレンリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレンリコールモノアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、α-ヒドロキシアクリル酸、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ビニルアルコールなどの水酸基含有不饱和单量体;ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのカチオン性单量体;(メタ)アクリロニトリルなどのニトリル系单量体;エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、α-アミレン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン(α-イソアミレン)、1-ヘキセン、1-ヘプテンなどのα-オレフィン系单量体などを挙げることができる。中でも不飽和カルボン酸系単量体(I)の使用が、コストパフォーマンスに優れた水溶性重合体を得るために好ましい。

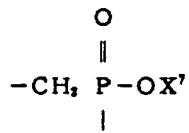
【0020】本発明における水溶性重合体とは水に対する溶解度が1%以上の重合体であり、酸型、塩型いずれも使用できる。塩型としては、1価金属塩、2価金属塩、無機又は有機のアンモニウム塩を挙げができる。

【0021】1価金属塩としては例えばナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等を挙げることができる。2価金属塩としては例えばカルシウム塩、マグネシウム塩などを挙げができる。無機又は有機のアンモニウム塩としては、アンモニウム塩、モノメチルアミン塩、ジメチルアミン塩、トリメチルアミン塩、モノエチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩等のアルキルアミン塩類、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジメチルエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩類、ビリジン塩等をあげができる。なかでも安価かつ工業的に入手しやすいナトリウム塩が最も好ましい。

【0022】また、重合体を水溶性にするために、2価金属塩は全カルボン酸基に対して10モル%以下であることが好ましい。

【0023】構造単位(I)を含む上記水溶性重合体を得る方法については特に制限はなく広い方法を採用することができる。例えば、ポリ(メタ)アリルグリシルエーテル、ポリグリシル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を含む(共)重合体をイミノジ酢酸(塩)、イミノジプロピオン酸(塩)、イミノジコハク酸(塩)、カルボキシメチルイミノコハク酸(塩)、ヒドロキシイミノジコハク酸(塩)、N-メチルグリシン(塩)、ジチオカルバミ

ン酸(塩)、チオ尿素等の第1級または第2級アミンを原料として用いて開環付加することにより得られる。また、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を含む单量体を上*



又、 OX^{\bullet} を有する水溶性重合体は、 $-\text{NH}-$ を有する重合体

とホルマリン及び亜リン酸を原料として導くことができ
る。或いは $-\text{NH}-$ を含む单量体と上記原料を用いて得
られた单量体を(共)重合することにより得ることも勿
論可能である。

【0025】本発明の水溶性重合体を洗剤ビルダーとして用いた場合優れた洗净性を示す理由は明確ではないが、次のように推察される。即ち、特定の構造単位(I)がカルシウムイオン、マグネシウムイオンなどの多価金属イオンを強くキレートすると共に、泥質、油質などの汚垢成分に対する分散力を著しく促進させるためであろうと考えられる。

【0026】本発明の洗剤用ビルダーは、本発明の効果を損わない範囲で他の公知の洗剤用コビルダーと混合して用いることができる。そのような他の洗剤用コビルダーとしてはトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどの縮合リン酸塩、ゼオライト、ケイ酸ナトリウム、ボウ硝、炭酸ナトリウムなどの無機塩、エチレンジアミン4酢酸(塩)(EDTA)、ニトリロ3酢酸(塩)(NTA)、ジエチレントリアミン5酢酸(塩)(DTPA)などのアミノカルボン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリマレイン酸塩、マレイン酸共重合体塩、フマール酸共重合体塩などのポリカルボン酸塩、多糖類のカルボキシル誘導体などを挙げることができる。これらコビルダーの中では、ゼオライトが最も好ましい。

【0027】本発明の洗剤組成物に用いられる洗剤用界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、脂肪酸アミドスルホン酸塩、ジアルキルスルホカハク酸塩などの陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩などの陽イオン性界面活性剤、アルキルベタインなど

*記第1級または第2級アミンで開環付加して得られた单量体を(共)重合することにより得ることも勿論可能である。

【0024】

の両性イオン性界面活性剤などが挙げられる。

【0028】洗剤組成物中の洗剤用界面活性剤と水溶性重合体からなる洗剤用ビルダーとの使用比率は、界面活性剤100重量部に対して洗剤用ビルダー0.5~100重量部であることが好ましい。0.5重量部未満では添加することによるメリットを実用上期待できず、また1000重量部を越えて用いても增量に見合った効果は期待できないものである。

【0029】本発明の洗剤組成物には、通常洗剤に慣用されている種々の添加剤を加えることができる。例えば汚物質の再沈着を防止するためのカルボキシメチルセルロースナトリウム、ベンゾトリアゾールやエチレン-チオ尿素等のよごれ抑制剤、pH調節のためのアルカリ性物質、香料、蛍光剤、着色剤、起泡剤、泡安定剤、つや出し剤、殺菌剤、酵素、染料、溶媒等である。

【0030】高温、高アルカリ性等極めて過酷な条件で洗净が行なわれる場合、Z¹が $-\text{CH}_2-$ である水溶性重合体が特に好ましい。従ってこのような水溶性重合体はアルカリ金属水酸化物、炭酸塩及びケイ酸塩などのアルカリ性物質を多量配合してなるアルカリ洗剤組成物のビルダーとして貢用される。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが本発明はこれらの例によって限定されるものではない。また、例中特にことわりのない限り部は全て重量部を、%は全て重量%を表すものとする。

【0032】【実施例1】

水溶性重合体1の製造方法

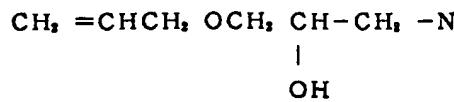
攪拌機及びコンデンサーを備えた容量2リットルのガラス製反応器にイオン交換水433.8部、4.8%水酸化ナトリウム429.6部及びイミノジ酢酸342.9部を仕込んだ。攪拌下65℃を保ちながら、アリルグリシジルエーテル293.7部を滴下ノズルより60分で滴下した。

滴下終了後、同温度に30分間保ち反応を完結させた。

【0033】主として濃度50%の化学式

11

12



で表わされるイミノジ構造を有するモノマー(D)を得た。

【0034】攪拌機及びコンデンサーを備えた容量2リットルのガラス製反応器に、上記のモノマー(D)50%水溶液57.3部及びイオン交換水449.5部を仕込み95℃まで昇温した。攪拌下80%アクリル酸水溶液354.4部及び20%過硫酸ナトリウム水溶液123.1部を各々別々の滴下ノズルより60分間で滴下し、同温度に10分間保持することにより重合を完結した。

【0035】主としてモノマー(D)/アクリル酸=2*

* / 8 (モル比) 共重合体からなる水溶性重合体1を得た。水溶性重合体1の全重合率は99モル%であった。また、水系GPCにより重量平均分子量を測定し、その結果を表1に示した。

【0036】水溶性重合体2~25

水溶性重合体1と同様の方法により水溶性重合体2~25を得た。

【0037】

【表1】

水溶性重合体番号	構造単位(I)				モノマー成分	構造単位(I)含有量(%)	塗の種類	重量平均分子量
	Z ¹	Z ²	R ¹	R ²				
1	H	CH ₂	-CH ₂ COONa	-CH ₂ COONa	アクリル酸	20	ナトリウム	98000
2	H	CH ₂	-CH ₂ COONa	-CH ₂ COONa	アクリル酸	3	ナトリウム	930000
3	H	CH ₂	-CH ₂ COONa	-CH ₂ COONa	マレイン酸	60	ナトリウム	5600
4	H	CH ₂	-CH ₂ COONH ₄	-CH ₂ COONH ₄	アクリル酸アミニウム	10	アンモニウム	200
5	H	CH ₂	-CH ₂ COOK	-CH ₂ COOK	メタクリル酸カリウム	30	カリウム	22000
6	H	CH ₂	-CH ₂ COONa	-CH ₂ COONa	—	100	ナトリウム	1600
7	H	CH ₂	-CH ₂ CH ₂ COONa	-CH ₂ CH ₂ COONa	アクリル酸	20	ナトリウム	86000
8	H	CH ₂	-CH ₂ COONa	CH ₂ COONa -CHCOONa	アクリル酸	20	ナトリウム	123000
9	H	CH ₂	CH ₂ COONa -CHCOONa	CH ₂ COONa -CHCOONa	アクリル酸	20	ナトリウム	94000
10	H	CH ₂	OH CHCOONa -CHCOONa	CH ₂ COONa -CHCOONa	アクリル酸	20	ナトリウム	74000
11	H	CH ₂	-CH ₃	-CH ₂ COONa	アクリル酸	20	ナトリウム	27000
12	H	CH ₂	-CH ₃	O -CH ₂ P-ONa ONa	アクリル酸	20	ナトリウム	18000
13	H	CH ₂	H	-C-SNa S	アクリル酸	20	ナトリウム	34000
14	H	CH ₂	H	-C-NH ₂ S	アクリル酸	20	ナトリウム	22000

【0038】

50 【表2】

水溶性重合体番号	構造単位(I)				コモノマー成分	構造単位(I)含有量(%)	塩の種類	重量平均分子量
	Z ¹	Z ²	R ¹	R ²				
15	CH ₃	CO	-CH ₂ COONa	-CH ₂ COONa	アクリル酸	20	ナトリウム	47000
16	CH ₃	CO	-CH ₂ CH ₂ COONa	-CH ₂ CH ₂ COONa	アクリル酸	20	ナトリウム	39000
17	CH ₃	CO	-CH ₂ COONa	CH ₂ COONa -CHCOONa	アクリル酸	20	ナトリウム	41000
18	CH ₃	CO	CH ₂ COONa -CHCOONa	CH ₂ COONa -CHCOONa	アクリル酸	20	ナトリウム	5700
19	CH ₃	CO	OH -CHCOONa -CHCOONa	CH ₂ COONa -CHCOONa	アクリル酸	20	ナトリウム	67000
20	CH ₃	CO	-CH ₃	-CH ₂ COONa	アクリル酸	20	ナトリウム	33000
21	CH ₃	CO	-CH ₃	O -CH ₂ P-ONa ONa	アクリル酸	20	ナトリウム	42000
22	CH ₃	CO	H	-C-SNa S	アクリル酸	20	ナトリウム	87000
23	CH ₃	CO	H	-C-NH ₂ S	アクリル酸	20	ナトリウム	56000
24	CH ₃	CO	-CH ₂ COONa	-CH ₂ COONa	—	100	ナトリウム	570000
25	H	CO	-CH ₂ COONa	-CH ₂ COONa	アクリル酸	20	ナトリウム	71000

【0039】 [実験例1] 水溶性重合体1とコビルダーとしてのゼオライトを、それぞれ30/0, 15/1, 5, 3/27と配合比を変化させた洗剤用ビルダーを用意した。直鎖アルキル(C12)ベンゼンスルホン酸ナトリウム100部に対して、水溶性重合体1または水溶性*

*重合体1とゼオライトからなる洗剤用ビルダー30部を配合し洗剤組成物(a)を得た。得られた洗剤組成物(a)の洗浄能力を以下に示した处方に従って評価した。

【0040】

人工汚染布

原布

材質 綿 100%

サイズ 10cm×10cm

汚垢の組成(%) カーボンブラック 0.5

粘土 49.75

ミリスチン酸 8.31

オレイン酸 8.31

トリステアリン 8.31

トリオレイン 8.31

コレステリン 4.37

コレステリンステアレート 1.10

パラフィンロウ 5.52

スクワレン 5.52

上記原布及び汚垢を用いて常法に従って人工汚染布を得た。

【0041】洗浄試験

50 簡易洗濯機(ツクダオリジナル社製、商品名: ファース

15

トママ) を用いて以下の条件で洗浄した。

洗浄時間	10分
洗浄温度	25°C
汚染布	上記人工汚染布(3枚)
浴比調整布	原布10cm×10cm(6枚)
使用水	純水600mlにCaCO ₃ 換算で 200ppmとなるようにCaCl ₂ を添加した水
洗剤組成物濃度	0.1%
すすぎ水	イオン交換水 600ml
すすぎ回数	2回
洗浄率の算出方法	
洗浄布を風乾し、常法により反射率を測定し以下の式に従って洗浄率を求めた。	

【0042】

【数1】

16

$$\text{洗浄率} (\%) = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100$$

 R_o : 原布の反射率 R_s : 汚染布の反射率 R_w : 洗浄布の反射率

【0043】洗剤組成物(a)の洗浄率(%)の測定結果を表3に示した。

【0044】【実験例2~25】水溶性重合体1に代えてそれぞれ水溶性重合体2~25を用いた他は実験例1と同様にして、洗剤組成物を作成した後この洗剤組成物の洗浄率(%)を測定した。得られた結果を表3に示した。

【0045】

【表3】

洗剤組成物の洗浄率(%)

実験例	水溶性重合体	洗剤ビルダー組成 水溶性重合体／ゼオライト (重量比)		
		30/0	15/15	3/27
1	水溶性重合体1	80.6	75.9	71.3
2	水溶性重合体2	79.8	74.2	70.2
3	水溶性重合体3	80.5	75.7	71.2
4	水溶性重合体4	79.6	74.0	70.1
5	水溶性重合体5	80.4	75.7	71.2
6	水溶性重合体6	79.5	74.1	70.1
7	水溶性重合体7	80.4	75.4	71.2
8	水溶性重合体8	80.8	75.2	71.7
9	水溶性重合体9	80.2	75.6	71.9
10	水溶性重合体10	80.0	75.5	71.0
11	水溶性重合体11	78.4	73.3	69.3
12	水溶性重合体12	77.3	72.1	68.0
13	水溶性重合体13	77.6	72.0	68.1
14	水溶性重合体14	77.9	72.2	68.3
15	水溶性重合体15	80.8	75.1	71.7
16	水溶性重合体16	80.4	75.8	71.7
17	水溶性重合体17	80.3	75.0	71.4
18	水溶性重合体18	80.8	75.9	71.6
19	水溶性重合体19	80.7	75.9	71.8
20	水溶性重合体20	78.8	73.4	69.4
21	水溶性重合体21	77.7	72.6	68.5
22	水溶性重合体22	77.1	72.1	68.2
23	水溶性重合体23	77.4	72.6	68.1
24	水溶性重合体24	80.7	75.2	71.8
25	水溶性重合体25	80.8	75.8	71.7

【0046】 [比較例1～8] 水溶性重合体1に代えた。
 て、表4に示したビルダーを用いた他は実験例1と同様 40 【0047】
 にして、洗剤組成物を作成した後この洗剤組成物の洗浄
 率(%)を測定した。得られた結果を併せて表4に示し
 【表4】

洗剤組成物の洗浄率(%)

比較例	ビルダー	洗剤ビルダー組成(重量比) ビルダー/ゼオライト		
		30/0	15/15	3/27
1	ポリアクリル酸ナトリウム (重量平均分子量 78000)	75.2	70.4	66.3
2	アクリル酸/マレイン酸(モル比1/1)共重合体 ナトリウム塩(重量平均分子量 8000)	75.8	70.9	66.8
3	ポリマレイン酸ナトリウム (重量平均分子量 2000)	75.1	70.2	66.0
4	エチレンジアミン4酢酸ナトリウム (EDTA)	72.2	69.3	65.2
5	ニトロロ3酢酸ナトリウム (NTA)	73.9	69.9	65.6
6	ポリアクリル酸ナトリウム(重量平均分子量78000) ニトロ3酢酸ナトリウム 同量混合物	76.3	71.4	67.1
7	N-アリルアミン酢酸/マレイン酸(モル比1/1)共重合体ナトリウム 塩(重量平均分子量34000)	76.2	71.4	67.6
8	シリカ [N,N-ビス(カルボキシメチル)アクリラミド] (重量平均分子量 29000)	75.8	70.8	66.6

【0048】〔比較例9〕直鎖アルキル(C12)ベンゼンスルホン酸ナトリウム100部に対して、ゼオライトのみを30部配合した洗剤組成物を用いた他は実験例1と同様にして、洗剤組成物の洗浄力を測定した。洗浄率は64.4%であった。

【0049】〔実施例2〕水溶性重合体を含むアルカリ洗剤組成物の脱脂洗浄を行なった。

【0050】〔実験例26〕オルソケイ酸ナトリウム80部、直鎖アルキル(C12)ベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、ノニルフェノール・酸化エチレン10モル付加物5部及び、洗剤用ビルダーとして水溶性重合体1を10部からなるアルカリ洗剤組成物(b)を得た。

【0051】アルカリ洗剤組成物(b)の脱脂洗浄力を以下に示した処方に従って評価した。

脱脂洗浄力の評価方法

5×10cm鋼板に日本工作油#640を120℃にて3

0分間焼付けした後、濃度3%のアルカリ洗剤組成物(b)の水溶液(pH12.9、使用水Fe³⁺10ppm, Ca²⁺200ppm, Mg²⁺150ppm含有)中に70℃で4分間浸漬し、その後水洗し次いで濃度10%硫酸水溶液中に70℃10分間浸漬し、更に水洗して脱脂洗浄性を肉眼で観察した。その結果を表5に示した。

【0052】〔実験例27～50〕水溶性重合体1の代わりに、それぞれ水溶性重合体2～25を用いた他は、実験例26と同様にして脱脂洗浄性を評価した。その結果を表5に示した。

【0053】〔実験例51〕水溶性重合体1の代わりに、水溶性重合体1を5部及び水溶性重合体1.5を5部用いた他は、実験例26と同様にして脱脂洗浄性を評価した。その結果を表5に示した。

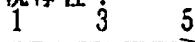
【0054】

【表5】

21

22

実験例	洗剤用ビルダー	(注1) 脱脂洗净性
26	水溶性重合体1	5
27	水溶性重合体2	5
28	水溶性重合体3	5
29	水溶性重合体4	5
30	水溶性重合体5	5
31	水溶性重合体6	5
32	水溶性重合体7	5
33	水溶性重合体8	5
34	水溶性重合体9	5
35	水溶性重合体10	5
36	水溶性重合体11	5
37	水溶性重合体12	5
38	水溶性重合体13	5
39	水溶性重合体14	5
40	水溶性重合体15	4
41	水溶性重合体16	4
42	水溶性重合体17	4
43	水溶性重合体18	4
44	水溶性重合体19	4
45	水溶性重合体20	4
46	水溶性重合体21	4
47	水溶性重合体22	4
48	水溶性重合体23	4
49	水溶性重合体24	4
50	水溶性重合体25	4
51	水溶性重合体15	5

(注1) 脱脂洗净性：

 1 3 5

洗净性 低 高
 5は鋼板表面に油分がないか又は殆ど存在しない状態
 1は鋼板表面全体が油分で覆われている状態

【0055】 [比較例10~17] 水溶性重合体1の代 40 洗浄性を評価した。その結果を表6に併せて示した。
 わりに表6に示した洗剤用ビルダーをそれぞれ用いた他 【0056】
 は、実験例26と同様にしてアルカリ洗剤組成物の脱脂 【表6】

比較例	洗剤用ビルダー	(注2) 脱脂洗净性
10	ポリアクリル酸ナトリウム (重量平均分子量 78000)	2
11	アクリル酸／マレイン酸(モル比1/1)共重合体 ナトリウム塩 (重量平均分子量 8000)	3
12	ポリマレイン酸ナトリウム (重量平均分子量 2000)	2
13	エチレンジアミン4酢酸ナトリウム (EDTA)	1
14	ニトリロ3酢酸ナトリウム (NTA)	1
15	ポリアクリル酸ナトリウム(重量平均分子量78000) ニトリロ3酢酸ナトリウム 同量混合物	1
16	N-アリルアミノ酢酸／マレイン酸(モル比1/1)共重合体ナトリウム塩 (重量平均分子量34000)	3
17	オリ[N,N-ビス(カルボキシメチル)アクリルアミド] (重量平均分子量 29000)	3

(注2) 脱脂洗净性：表5(注1)に同じ

【0057】〔実験例52〕水酸化ナトリウム50部、炭酸ナトリウム30部、直鎖アルキル(C12)ベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、ノニルフェノール・酸化エチレン10モル付加物5部及び、洗剤用ビルダーとして水溶性重合体1を10部からなるアルカリ洗剤組成物(c)を得た。

【0058】アルカリ洗剤組成物(c)の脱脂洗净力を30次に示した処方に従って評価した。

脱脂洗净力の評価方法

5×10cm鋼板になたね油を160℃で30分間焼き付けた後、濃度3%のアルカリ洗剤組成物(c)の水溶液

(pH13.4、使用水 Fe³⁺ 10ppm, Ca²⁺ 200ppm, Mg²⁺ 150ppm 含有)中に70℃で4分間浸漬し、その後水洗し次いで濃度10%硫酸水溶液中に70℃で10分間浸漬し、更に水洗して脱脂洗净性を肉眼で観察した。その結果を表7に示した。

【0059】〔実験例53～76〕水溶性重合体1の代わりに水溶性重合体2～25をそれぞれ用いた他は、実験例52と同様にして脱脂洗净性を評価した。その結果を表7に示した。

【0060】

【表7】

実験例	洗剤用ビルダー	(注3) 脱脂洗净性
5 2	水溶性重合体 1	5
5 3	水溶性重合体 2	5
5 4	水溶性重合体 3	5
5 5	水溶性重合体 4	5
5 6	水溶性重合体 5	5
5 7	水溶性重合体 6	5
5 8	水溶性重合体 7	5
5 9	水溶性重合体 8	5
6 0	水溶性重合体 9	5
6 1	水溶性重合体 10	5
6 2	水溶性重合体 11	5
6 3	水溶性重合体 12	5
6 4	水溶性重合体 13	5
6 5	水溶性重合体 14	5
6 6	水溶性重合体 15	4
6 7	水溶性重合体 16	4
6 8	水溶性重合体 17	4
6 9	水溶性重合体 18	4
7 0	水溶性重合体 19	4
7 1	水溶性重合体 20	4
7 2	水溶性重合体 21	4
7 3	水溶性重合体 22	4
7 4	水溶性重合体 23	4
7 5	水溶性重合体 24	4
7 6	水溶性重合体 25	4

(注3) 脱脂洗净性：表5（注1）に同じ

【0061】 [比較例18~25] 水溶性重合体1の代わりに、表8に示した洗剤用ビルダーを用いた他はそれぞれ実験例52と同様にして、アルカリ洗剤組成物の脱

脂洗净性を評価した。結果を表8に併せて示した。

【0062】

【表8】

比較例	洗剤用ビルダー	(注4) 脱脂洗净性
18	ポリアクリル酸ナトリウム (重量平均分子量 78000)	1
19	アクリル酸／マレイン酸(モル比1/1)共重合体 ナトリウム塩 (重量平均分子量 8000)	3
20	ポリマレイン酸ナトリウム (重量平均分子量 2000)	1
21	エチレンジアミン4酢酸ナトリウム (EDTA)	1
22	ニトロロ3酢酸ナトリウム (NTA)	1
23	ポリアクリル酸ナトリウム(重量平均分子量78000) ニトロロ3酢酸ナトリウム 同量混合物	1
24	N-アクリルアミノ酢酸／マレイン酸(モル比1/1)共重合体ナトリウム 塩 (重量平均分子量34000)	2
25	利[N,N-ビス(カルボキシメチル)アクリルアミド] (重量平均分子量 29000)	3

(注4) 脱脂洗净性：表5(注1)に同じ

【0063】

【発明の効果】以上のように、本発明の水溶性重合体からなる洗剤用ビルダー及びそれを含有する洗剤組成物は、キレート能及び分散能が格段に優れることから、充分な洗净性を有する。また、安全性が高く且つ安価な洗剤用ビルダー及び洗剤組成物が得られるという効果も併

せて有する。更には従来の洗剤ビルダーは、それぞれの性能の不充分な点を補うため併用される場合があったが、本発明の洗剤ビルダーは併用する必要がなくなるばかりか、従来の洗剤ビルダー併用時より著しく性能を向上させることができるという効果も有する。